

06.05.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月 7日

REC'D 23 MAY 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-061542

WIPO

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-061542]

出願人

Applicant(s):

昭和電工株式会社

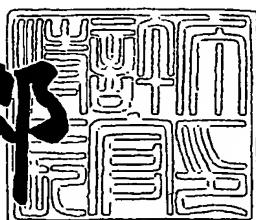
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月 18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3008285

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140066

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 37/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市麻生区上麻生4-29-1-309

【氏名】 辰巳 敏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷1-5 1-214号

【氏名】 吳 鵬

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100118740

【弁理士】

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポストシンセシス法によるMWW型ゼオライト物質の製造方法
及び該方法で合成されたゼオライト物質

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法。

第1工程

テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成して結晶性ゼオライト物質を得る工程

【請求項2】 第1工程において、周期律表でいう13族元素含有化合物が硼素含有化合物であることを特徴とする請求項1に記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項3】 第1工程と第2工程の間に以下の第1～2工程を行い、第2工程で第1～2工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のゼオライト物質の製造方法。

第1～2工程

第1工程で得た前駆体を焼成する工程

【請求項4】 第3工程と第4工程の間に以下の第3～2工程を行い、第4工程で第3～2工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

第3～2工程

第3工程で得た前駆体を酸処理する工程

【請求項5】 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体に周期律表でいう3族～13族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する化合物を共存させることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項6】 テンプレート化合物が窒素含有化合物であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項7】 窒素含有化合物がピペリジン、ヘキサメチレンイミン及び両者の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項6に記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項8】 硼素含有化合物が硼酸、硼酸塩、酸化硼素、ハロゲン化硼素及びトリアルキル硼素類からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項2～請求項7のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項9】 ケイ素含有化合物がケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類及びコロイダルシリカからなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項10】 第1工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼素：ケイ素=0.3～10：1の範囲であることを特徴とする請求項2～請求項9のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項11】 第1工程の混合物における水とケイ素の割合が、そのモル比で水：ケイ素=5～200：1の範囲であることを特徴とする請求項1～請求項10のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項12】 第1工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合が、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素=0.1～5：1の範囲であることを特徴とする請求項1～請求項11のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項13】 第1工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする請求項1～請求項12のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 14】 第2工程での酸処理に使用する酸が硝酸であることを特徴とする請求項1～請求項13のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 15】 第3工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする請求項1～請求項14のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 16】 第4工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする請求項1～請求項15のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 17】 第1～2工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする請求項3～請求項16のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 18】 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体とテンプレート化合物及び水を含有する混合物とをあらかじめ混合した後、加熱することを特徴とする請求項1～請求項17のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 19】 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体とテンプレート化合物及び水を含有する混合物とを隔離して仕込み、前駆体とテンプレート化合物及び水を含有する混合物の蒸気とを接触させるドライゲル法を用いることを特徴とする請求項1～請求項18のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 20】 周期律表でいう3族～13族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素がチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ガリウム、インジウム及び錫からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項5～請求項19のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 21】 請求項1～請求項20のいずれかに記載の製造方法で合成されたことを特徴とするゼオライト物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、構造コードMWWを有するゼオライト物質の製造方法、及び該方法で製造されたゼオライト物質に関する。

【0002】

さらに詳しくは、ポストシンセシス法を利用した構造コードMWWを有するゼオライト物質の製造方法及び該方法で製造されたゼオライト物質に関する。

【0003】

【従来の技術】

一般に「ゼオライト（Zeolite）」とは、古くは結晶性の多孔質アルミニシリケートの総称であり、構造の基本単位は四面体構造を有する $(\text{SiO}_4)^4-$ 及び $(\text{AlO}_4)^5-$ である。しかし、近年、アルミニホスフェイト等の多くの酸化物にもゼオライト特有の、もしくは類似の構造が存在することが明らかになってきた。

【0004】

国際ゼオライト学会（以後、「IZA」と略す。）は、「Atlas of Zeolite Framework Types (Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson, 5th. Revised Edition, 2001, Elsevier)」（以後、「アトラス」と略す。）でゼオライト及びゼオライト類似物質の骨格構造（Framework）について整理し、各骨格構造をアルファベット3文字からなる IZA コードで表記している。

【0005】

これらの経緯について詳しくは「ゼオライトの科学と工学」（小野嘉夫、八嶋建明 編、株式会社 講談社 2000年7月10日 発行）に記載されている。

【0006】

本明細書中での「ゼオライト」の定義は、アルミニシリケートのみでなく、メタロシリケート等の類似構造を持つものも含むものとする「ゼオライトの科学と工学」における定義による。

【0007】

また、本明細書でのゼオライトの構造には、IZAにより承認された構造の解明に最初に使用された標準物質の名前に由来するアルファベット大文字3個からなる構造コードを使用する。これは上述のアトラス第5版に収録されたもの、及び第5版以降に承認されたものを含む。

【0008】

さらに、本明細書での「アルミノシリケート」及び「メタロシリケート」とは、結晶性／非結晶性の違い、多孔質であるかないか等の性状には一切制限はなく特に断りがない限り全ての性状の「アルミノシリケート」及び「メタロシリケート」を指すものとする。

【0009】

また、本明細書での「分子ふるい」とは、分子をその大きさによりふるい分ける作用及び操作、さらにその機能を有する物であり、ゼオライトもその中に含まれる。詳しくは「標準化学用語辞典（日本化学会 編、丸善株式会社 平成3年3月30日 発行）」の「分子ふるい」の項に記載がある。

【0010】

ゼオライト及びゼオライト類似物質の骨格構造には様々なものがあり、IZAに認証された骨格構造だけでもアトラス第5版が製版された時点で133種の骨格構造が報告されている。今でも新規な骨格構造が見出されつつあり、IZAに認証された骨格構造についてはそのホームページ上で紹介されている。

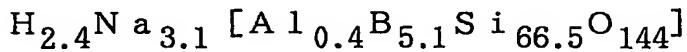
【0011】

しかし、報告された骨格構造のすべてが産業上有用であるとは限らず、工業的に有用なものは限られている。工業的価値はその構造のユニークさや、製造コスト等によって一般的には決まってくるようである。近年見出された骨格構造のうち、特に産業上有用で注目されているものにMWW構造が上げられる。MWW構造はMCM-22に代表されるゼオライトに特有の骨格構造である。

【0012】

MCM-22とは「ゼオライトの科学と工学」の説明によれば、1990年にモービル社より合成方法の特許が出され（特開昭63-297210号公報）、

のちにLeonowiczらが特異な細孔構造をもつ六方晶系のゼオライトであることを報告したもので、代表物質は



の単位胞組成をもつボロシリケートである。骨格構造上の特徴はc軸に垂直な方向（層の面方向）に、互いに独立した2つの細孔ネットワークをもつことである。一方は層間にあり、繭状のスーパークージ（ $0.71 \times 0.71 \times 1.82\text{ nm}$ ）がそのまわりの6個のスーパークージと2次元的に連結している。スーパークージどうしは10員環により直接連結しているため、トンネル状の10員環細孔と比べやや大きな分子が進入できる。もう一方は層内にあり、10員環のジグザグ状細孔で2次元ネットワークを形成している。同じ骨格構造をもつものには、純シリカのITQ-1、SSZ-25などがある。

【0013】

製造方法としては比較的安価なヘキサメチレンイミンを結晶化剤に用い、150°Cで水熱合成して得る。アルミノシリケートの場合、Si/AIモル比が15～35の範囲で合成可能である。また、他のゼオライトの生成挙動とは異なり水熱合成により得られるのは一般的には層状前駆体（一般にMCM-22（P）と呼ぶ）であり、これを焼成することで層間で脱水縮合が起こりゼオライト構造を有するMCM-22が形成されるという特徴も有している。

【0014】

しかし、近年の検討では同様な調製方法でアルカリ金属を多く仕込んだ場合に生成するMCM-49がMCM-22と同じ骨格構造を有しているとの報告もあることから、水熱合成の生成物として層状前駆体ではなく、直接MWW構造を有するアルミノシリケートを得ることも可能であることがわかつてきた（S. L. Lawtonら（J. Phys. Chem. 100, 3788 (1996)）。

【0015】

MWW構造は前述したようにこれまでのゼオライトに無い特徴を有しているため、MWW構造を有するアルミノシリケートはエチルベンゼンやクメンの合成において他の構造のゼオライトやゼオライト以外の触媒に比べて高い活性や選択性

を示すことがわかつており、既に世界中の多くのプラントで用いられている模様である。

【0016】

MWW構造を合成する際に得られる層状前駆体を利用してさらに高性能な触媒を得ようとする試みもある。すなわち、層状前駆体をシリカで架橋したMCM-36（例えば、W. J. Rothら（*Stud. Surf. Sci. Catal.* 94, 301 (1995)）、あるいは層をはく離した薄層状ゼオライトITQ-2（例えば、A. Cormaら（*Microporous Mesoporous Mater.* 38, 301 (2000)）なども報告されており、単なるMWW構造のアルミノシリケートよりさらに高い活性を示すとの報告もある。

【0017】

しかし、その反応性は基本的にはMWW構造を構成する層状構造に由来するものであり、他の骨格構造を有するゼオライト類と比較した際にはMWW構造のそれと似通ったものとして分類することができる。これらのゼオライト類似の層状化合物の合成においては、まず、層状前駆体MCM-22(P)をヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド等の界面活性剤を含む水溶液中で処理することで層をはく離させるという工程をとることが特徴である。

【0018】

一方、先述したようにMWW構造は他のゼオライト構造にはない特徴を有するために骨格構造に由来する特徴的触媒作用や吸着作用が期待できる。この特徴的作用は前述のアルミノシリケートに限る必然性ではなく、アルミ以外の元素を骨格に含有するメタロシリケートにおいても同様な効果を期待することが可能であることから、MWW構造を有するメタロシリケートの合成についても様々な検討が行われている。しかし、一般的に（MWW構造に限らず）アルミノシリケートとは顕著に異なる特性が期待されるチタン、バナジウム、クロム、鉄に代表される遷移元素やインジウムや錫に代表される第5周期以上の典型元素は珪素やアルミニ比べて非常に大きなイオン半径を有するために通常は骨格に入れることができ難な場合が多く、ゼオライトを合成する原料中にこれら元素を含んだ化合物を共存

させておくといった簡単な直接合成法では望みのメタロシリケートが得られない場合が多い。

【0019】

従って、上記のような元素を骨格に導入するための方法が種々提案されており、MWW構造について例示すると代表的な方法としてポストシンセシス法（一旦ゼオライトを合成し、その後処理によって骨格に異種元素を導入することから一般に直接合成（ダイレクトシンセシス）に対してポストシンセシスと呼ばれる）と改良された直接法が上げられる。

【0020】

ポストシンセシス法としては例えば米国特許6 1 1 4 5 5 1号公報に一旦、MWW構造を有するアルミノシリケートを合成し、ここからアルミの全部もしくは一部を気相で SiC_{14} と接触させる等の脱アルミ処理で系外へ抜き出して欠陥を作ったのち、これに入れたい元素を含む TiC_{14} 等の化合物を接触させることによってポストシンセシス的にメタロシリケートを合成する方法が提案されている。

【0021】

一方、改良された直接法としては鉄の化合物をゲルへ添加する工程を工夫してフェリシリケートを得た例がWuらによって報告されている（P. Wuら（Chem. Commun. 1997, 663））。

【0022】

さらに骨格に入れることが困難な Ti についても、近年硼素を構造支持剤とする合成方法が開発されている（P. Wuら（Chemistry Letters 774 (2000)））。

【0023】

出発原料中に大量の硼素を存在させることにより硼素の構造補助剤としての機能を利用して硼素とチタンをともに骨格に含有するMWW前駆体MCM-22（P）を合成し、これを必要に応じて酸処理することで硼素を除いた後、焼成することによりMWW型チタノシリケートを得る方法が提案されている。本方法で調製したMWW構造を有するチタノシリケートでは特徴的触媒作用が発現すること

も報告されている (P. Wuら (J. Phys. Chem. B, 105, 2897 (2001))。

【0024】

しかし、上記したような方法では特にポストシンセシス法においては導入したい元素の多くが骨格に導入されずに細孔内に残留物として留まったり、また、導入効率を上げるためにゼオライトの細孔に入りやすい化合物を選択することが重要なポイントの1つとなるが、導入したい元素を含む十分に分子サイズの小さい化合物が市販されていないといった問題が生じる場合がある。

【0025】

さらに、触媒等として用いる場合には米国特許6114551号公報のようにMWW型アルミノシリケートを脱アルミしたものを原料とする場合に骨格に残するアルミに起因する副反応が深刻な問題を引き起こす場合もある。同様な問題が硼素を構造支持剤として用いる直接法においても認められ、硼素が酸処理を行っても十分に除去できず骨格及び細孔内に大量に在留したり、また、硼素の除去率を上げるために酸処理等の硼素除去過程の条件を厳しくすると骨格に残したい成分までもが同時に除去されてしまうといった問題がある。さらに、これらの方は導入したい元素及びそれを含有する化合物によって適正な合成条件が大きく左右されることから汎用性の高い方法とは言えない。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、MWW構造を有するゼオライト、特に通常の合成法では導入することが困難なイオン半径の大きな元素を高い割合で骨格に含有するゼオライトを簡便に合成する方法を提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】

上記の課題の解決を図るべく本発明者らは銳意検討を行った。その結果、特定の製造方法で、構造コードMWW構造を有し且つイオン半径の大きな元素を高い割合で骨格に含有するゼオライトを簡単に合成できることを見いだし本発明を完成させた。

【0028】

即ち、本発明（I）は、以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法である。

第1工程

テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成して結晶性ゼオライト物質を得る工程

【0029】

また、本発明（II）は本発明（I）のMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法を用いて合成されたことを特徴とするゼオライト物質である。

【0030】

さらに、本発明は例えば以下の事項からなる。

〔1〕 以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法。

第1工程

テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

【0031】

第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成して結晶性ゼオライト物質を得る工程

【0032】

〔2〕 第1工程において、周期律表でいう13族元素含有化合物が硼素含有化合物であることを特徴とする〔1〕に記載のゼオライト物質の製造方法。

【0033】

〔3〕 第1工程と第2工程の間に以下の第1-2工程を行い、第2工程で第1-2工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載のゼオライト物質の製造方法。

第1-2工程

第1工程で得た前駆体を焼成する工程

【0034】

〔4〕 第3工程と第4工程の間に以下の第3-2工程を行い、第4工程で第3-2工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

第3-2工程

第3工程で得た前駆体を酸処理する工程

【0035】

〔5〕 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体に周期律表でいう3族～13族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する化合物を共存させることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0036】

〔6〕 テンプレート化合物が窒素含有化合物であることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0037】

〔7〕 窒素含有化合物がピペリジン、ヘキサメチレンイミン及び両者の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする〔6〕に記載のゼオライト物質の製造方法。

【0038】

〔8〕 硼素含有化合物が硼酸、硼酸塩、酸化硼素、ハロゲン化硼素及びトリアルキル硼素類からなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする〔2〕～〔7〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0039】

〔9〕 ケイ素含有化合物がケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類及びコロイダルシリカからなる群から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0040】

〔10〕 第1工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼素：ケイ素=0.3～10：1の範囲であることを特徴とする〔2〕～〔9〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0041】

〔11〕 第1工程の混合物における水とケイ素の割合が、そのモル比で水：ケイ素=5～200：1の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0042】

〔12〕 第1工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合が、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素=0.1～5：1の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0043】

〔13〕 第1工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0044】

〔14〕 第2工程での酸処理に使用する酸が硝酸であることを特徴とする〔1〕～〔13〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0045】

〔15〕 第3工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特

徴とする〔1〕～〔14〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0046】

〔16〕 第4工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする〔1〕～〔15〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0047】

〔17〕 第1～2工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする〔3〕～〔16〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0048】

〔18〕 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体とテンプレート化合物及び水を含有する混合物とをあらかじめ混合した後、加熱することを特徴とする〔1〕～〔17〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0049】

〔19〕 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体とテンプレート化合物及び水を含有する混合物とを隔離して仕込み、前駆体とテンプレート化合物及び水を含有する混合物の蒸気とを接触させるドライゲル法を用いることを特徴とする〔1〕～〔18〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0050】

〔20〕 周期律表でいう3族～13族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素がチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ガリウム、インジウム及び錫からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であることを特徴とする〔5〕～〔19〕のいずれかに記載のゼオライト物質の製造方法。

【0051】

〔21〕 〔1〕～〔20〕のいずれかに記載の製造方法で合成されたことを特徴とするゼオライト物質。

【0052】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

まず、本発明（I）について説明する。本発明（I）はMWW型構造を有する

ゼオライト物質の製造方法が以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法である。

第1工程

テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成して結晶性ゼオライト物質を得る工程

【0053】

MWW型構造を有するゼオライト物質は、従来公知の直接合成法やアトムインプランテーション等のPost-Synthesis等で合成することが可能である。アトムインプランテーションで合成するならば例えば、硼素やアルミニウムを含有するMWW構造を有するモレキュラーシーブをまず合成し、水蒸気処理等で硼素やアルミニウムの少なくとも一部を除去し、続いて金属塩化物等の元素含有化合物と接触させればよい。

【0054】

しかし、本発明のMWW構造を有するゼオライト物質は、本発明(I)の製造方法で製造すると効率よく得られる。即ち、本発明(I)のMWW構造を有するゼオライト物質の製造方法とは、テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程と、次いで得られた前駆体を酸処理する工程、更に得られた酸処理された前駆体をテンプレート化合物、元素含有化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程、そして最後に得られた前駆体を焼成してMWW構造を有するゼオライト物質を得る工程の4つの工程を、該MWW構造を有するゼオライト物質の製造工程において含むことを特徴とするMWW構造を有するゼオ

ライト物質の製造方法である。

【0055】

まず、第1工程について説明する。本発明（I）のMWW構造を有するゼオライト物質の製造方法における第1工程は、テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程である。

【0056】

ここで言う「テンプレート化合物」とは、MWW構造を有するゼオライトを合成する際にその構造、特に細孔の形状を規定する作用があるものであり、後に焼成することにより除去できるものであれば特に制限はない。その例としては一般的には窒素含有化合物を挙げることができ、特に具体例としてはピペリジン、ヘキサメチレンイミン及び／又は両者の混合物を挙げることができるがこれに限定されるわけではない。

【0057】

また、第1工程で用いることが可能な周期律表でいう13族元素含有化合物特に制限はない。好ましくは硼素化合物、アルミニウム化合物、ガリウム化合物であり、更に好ましくは硼素化合物である。その好ましい具体例としては、硼酸を挙げができるが、硼酸塩として硼酸ナトリウム等の形態で用いることも可能である。

【0058】

さらに、第1工程で用いることが可能なケイ素含有化合物には特に制限はなく、具体的にはケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類及びコロイダルシリカ等を挙げができる。いずれの場合でも高純度のものが好ましいが、中でもコロイダルシリカの場合にはアルカリ含有量の少ないものがより好ましい。

【0059】

第1工程の混合物における硼素とケイ素の割合は、そのモル比で硼素：ケイ素=0.3～1.0：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは硼素：ケイ素=0.5～5：1、さらに好ましくは硼素：ケイ素=1～2：1の範囲である。

【0060】

また、第1工程の混合物における水とケイ素の割合は、そのモル比で水：ケイ素=5～200：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは水：ケイ素=15～50：1の範囲である。

【0061】

さらに、第1工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合は、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素=0.1～5：1の範囲であることが好ましく、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素=0.3～3：1、さらに好ましくはテンプレート化合物：ケイ素=0.5～2：1の範囲である。

【0062】

第1工程での加熱温度には特に制限はない。しかし、前駆体を合成する場合は水熱反応の条件下で行うことが好ましい。ここで言う「水熱反応」とは「標準化学用語辞典（日本化学会 編、丸善株式会社 平成3年3月30日 発行）」の「水熱反応」の項に記載があるように、高温の水、特に高温高圧の水の存在のもとで行われる物質の合成あるいは変性反応を指し、特に水熱反応を利用した合成反応を「水熱合成」という。従って、第1工程での加熱はテンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物をオートクレーブ等の密閉容器に入れ、加熱しつつ加圧する水熱合成条件下で行うことが好ましい。好ましい温度としては110℃～200℃の範囲、より好ましく120℃～190℃の範囲である。

【0063】

水熱合成における温度がこの範囲以下である場合、目的の生成物が得られなかったり、得られても加熱時間が長くかかる恐れがあり実用的でない。また、温度がこの範囲以上の場合には、最終的に得られたゼオライト物質を用いた酸化反応での目的生成物収率が低下するため好ましくない。

【0064】

さらに、水熱合成は、通常2時間～30日の範囲で行われ、より好ましい水熱合成時間は3時間～10日である。水熱合成時間がこの範囲以下であると、結晶化が不十分で高性能な前駆体が得られない恐れがある。また、この範囲以上の時

間をかけても実質的に前駆体の性能向上は期待できず、むしろ他の相に転化したり粒径が大きくなったりといった悪影響が起こる場合もあり好ましくない。

【0065】

次に第2工程について説明する。第2工程は第1工程で得た前駆体を酸処理して脱ホウ素化したシリケートを得る工程である。

【0066】

第1工程で得た前駆体にそのまま酸処理を行うこともできるが、酸処理前に焼成を行い、その後酸処理することで骨格内のホウ素をより効率的に取り除くことが出来る。

【0067】

ここで言う「酸処理」とは、酸との接触を意味し、具体的には酸を含んだ溶液あるいは酸そのものを第1工程後に得た前駆体に接触させることを言う。接触の方法に特に制限はなく、前駆体に酸あるいは酸の溶液を噴霧、塗布する方法でも、酸あるいは酸の溶液に前駆体を浸漬する方法でもかまわない。簡便なのは酸あるいは酸の溶液に前駆体を浸漬する方法であり、その方法が好ましい。

【0068】

酸との接触に用いる酸は、無機酸であっても有機酸であっても、それらの塩であってもよい。好ましい無機酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、磷酸を例示することができ、好ましい有機酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸を例示することができる。また、それらの塩として、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩を例示することができる。

【0069】

酸を溶液として用いる場合は、その溶媒としては特に制限はない。具体的には水、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類を挙げることができ、特に水が適当である。

【0070】

酸の濃度にも特に制限はないが、 0.1 mol/l ～ 10 mol/l 程度のものが好適に用いられる。温度は 0°C ～ 200°C で行うことができるが、 50°C ～

180℃の範囲が好ましく、特に60℃～150℃が好ましい。処理時間は0.1時間～3日行けばよいが、2時間～1日が適当である。

【0071】

次に第3工程について説明する。第3工程は第2工程で得た脱ホウ素化したシリケートをテンプレート化合物、元素含有化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程である。

【0072】

ここで言う「テンプレート化合物」とは、第1工程で使用したものと同様にMWW構造を有するゼオライトを合成する際にその構造、特に細孔の形状を規定する作用があるものであり、後に焼成することにより除去できるものであれば特に制限はない。その例としては一般的には窒素含有化合物を挙げることができ、特に具体例としてはピペリジン、ヘキサメチレンイミン及び／又は両者の混合物を挙げることができるがこれに限定されるわけではない。

【0073】

また、第3工程で使用されるテンプレート化合物は第1工程で使用されるテンプレート化合物と同じであっても、異なっても良い。

【0074】

第3工程で用いることが可能な元素含有化合物とは、金属としてチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ガリウム、インジウム及び錫からなる群から選ばれる少なくとも一種を有していれば特に制限はない。具体的には例えばチタン含有化合物として酸化チタン、ハロゲン化チタン、テトラアルキルオルトチタネート類等を挙げができるが、これに限定されるわけではない。取り扱いの簡便さなどからハロゲン化チタン、テトラアルキルオルトチタネート類が好ましく、具体的には四フッ化チタン、テトラエチルオルトチタネート、テトラプロピルオルトチタネート、テトラブチルオルトチタネート等が好適に用いられる。

【0075】

ジルコニウム含有化合物としては、酸化ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウ

ム、ジルコニウムテトラアルコキシド類等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。取り扱いの簡便さなどからハロゲン化ジルコニウム、ジルコニウムテトラアルコキシド類が好ましく、具体的には四フッ化ジルコニウム、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテラブトキシド等が好適に用いられる。

【0076】

バナジウム含有化合物としては、酸化バナジウム、ハロゲン化バナジウム、酸化バナジウムトリアルコキシド類等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。取り扱いの簡便さなどからハロゲン化バナジウム、酸化バナジウムトリアルコキシド類が好ましく、具体的には三塩化バナジウム、酸化バナジウムトリイソプロピルオキシド等が好適に用いられる。

【0077】

ニオブ含有化合物としては、酸化ニオブ、ハロゲン化ニオブ、ニオビウムテトラアルカノエート類等を挙げることができると、これに限定されるわけではない。取り扱いの簡便さなどからニオビウムテトラアルカノエート類が好ましく、具体的にはニオビウムテラキス（2-エチルヘキサノエート）が好適に用いられる。

【0078】

タンタル含有化合物としては、酸化タンタル、ハロゲン化タンタル、二硫化タンタル等を挙げることができると、これに限定されるわけではない。具体的には二硫化タンタルが好適に用いられる。

【0079】

クロム含有化合物としては、酢酸クロム、硝酸クロム、ハロゲン化クロム等を挙げることができると、これに限定されるわけではない。具体的には硝酸クロムが好適に用いられる。

【0080】

モリブデン含有化合物としては、酸化モリブデン、ハロゲン化モリブデン、硫化モリブデン等を挙げることができると、これに限定されるわけではない。具体的には三塩化モリブデンが好適に用いられる。

【0081】

タングステン含有化合物としては、酸化タングステン、ハロゲン化タングステン等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。具体的には四塩化タングステンが好適に用いられる。

【0082】

マンガン含有化合物としては、酸化マンガン、ハロゲン化マンガン、酢酸マンガン、マンガントリスアセチルアセトネート等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。具体的にはマンガントリスアセチルアセトネートが好適に用いられる。

【0083】

鉄含有化合物としては、酸化鉄、ハロゲン化鉄、酢酸鉄、硝酸鉄等を挙げることができが、これに限定されるわけではない。具体的には硝酸鉄が好適に用いられる。

【0084】

コバルト含有化合物としては、酸化コバルト、ハロゲン化コバルト、コバルトトリスアセチルアセトネート等を挙げることができが、これに限定されるわけではない。具体的にはコバルトトリスアセチルアセトネートが好適に用いられる。

【0085】

ニッケル含有化合物としては、酸化ニッケル、ハロゲン化ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を挙げることができが、これに限定されるわけではない。具体的には硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等が好適に用いられる。

【0086】

亜鉛含有化合物としては、酸化亜鉛、ハロゲン化亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛等を挙げることができが、これに限定されるわけではない。具体的には酢酸亜鉛、硝酸亜鉛等が好適に用いられる。

【0087】

ガリウム含有化合物としては、酸化ガリウム、ハロゲン化ガリウム、硝酸ガリウム等を挙げることができが、これに限定されるわけではない。具体的には三

塩化ガリウム、三フッ化ガリウム等が好適に用いられる。

【0088】

インジウム含有化合物としては、酸化インジウム、ハロゲン化インジウム、トリアルコキシインジウム類等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。具体的には三塩化インジウム、三フッ化インジウム、トリイソプロピルオキシインジウム等が好適に用いられる。

【0089】

錫含有化合物としては、酸化錫、ハロゲン化錫、テトラアルコキシ錫類等を挙げができるが、これに限定されるわけではない。具体的には四塩化錫、四フッ化錫、テトラ-*t*-ブロトキシ錫等が好適に用いられる。

【0090】

第3工程で得られる前駆体は、第2工程で得られた酸処理前駆体とテンプレート化合物、元素含有化合物及び水を予めすべて混合し、混合物とした上で加熱し、第1工程と同様のいわゆる水熱合成を行って合成することができる。

【0091】

また、第3工程で得られる前駆体は、第2工程で得られた酸処理前駆体と元素含有化合物との混合物と水とテンプレート化合物の混合物とを隔離して仕込んで、第2工程で得られた酸処理前駆体と金属含有化合物との混合物を水とテンプレート化合物の蒸気と接触させる、いわゆるドライゲル法でも合成できる。

【0092】

第3工程の混合物における元素と前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比で元素：ケイ素=0.001~0.3:1の範囲であることが好ましい。より好ましくは元素：ケイ素=0.005~0.2:1の範囲、さらに好ましくは元素：ケイ素=0.01~0.2:1の範囲である。

【0093】

また、第3工程における水と前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比で水：ケイ素=5~200:1の範囲であることが好ましく、より好ましくは水：ケイ素=15~50:1の範囲である。

【0094】

さらに、第3工程におけるテンプレート化合物と前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素=0.1～5:1の範囲であることが好ましく、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素=0.3～3:1、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素=0.5～2の範囲である。

【0095】

第3工程での水熱合成の条件は、第1工程の説明で記載した条件と同じ条件を適用することが出来る。

【0096】

次に第4工程について説明する。第4工程は第3工程で得た前駆体を焼成してゼオライト物質を得る工程である。

【0097】

第1工程と第2工程の間および第4工程で行う前駆体の焼成方法に特に制限はなく、通常の触媒焼成などの公知の条件で行うことができる。密閉系で行っても流通系で行っても良く、テンプレート化合物が燃焼するのに必要な酸素が存在してさえいれば、必要に応じて窒素などの不活性ガス気流下で行っても良い。焼成温度は好ましくは200℃～700℃の範囲であり、より好ましくは300℃～650℃の範囲、最も好ましくは400℃～600℃の範囲である。焼成温度が200℃よりも低い場合、テンプレート化合物の除去が十分に行えない恐れがあり、逆に700℃より高いとMWW型結晶構造の破壊が起こる恐れがあり、結果として第1工程と第2工程の間の焼成では前駆体性能に、第4工程の焼成ではチタノシリケートに悪影響をもたらすために好ましくない。

【0098】

以下に、本発明（I）のMWW型ゼオライト物質の製造方法をより具体的に説明する。本発明（I）の製造方法は、ピペリジンまたはヘキサメチレンイミンをテンプレートとして、硼酸とケイ素含有化合物よりMWW型ボロシリケート（前駆体）を合成し（以上が第1工程）、更にそのMWW型ボロシリケートを焼成、酸処理する（以上が第2工程）ことによって脱ホウ素を施したシリケート（酸処

理された前駆体)を合成、この脱ホウ素を施したシリケートと元素含有化合物から、ピペリジンまたはヘキサメチレンイミンをテンプレートとして、元素含有層状前駆体を合成し(以上が第3工程)、この元素含有層状前駆体を焼成する(以上が第4工程)ことによってテンプレートを取り除き、MWW構造を有するゼオライト物質を得る方法である。

【0099】

本発明(I)の製造方法により得ることができるゼオライト物質を、そのまま酸化反応の触媒として使用することもできるが、当該製造方法で得られたゼオライト物質に存在する酸化反応に寄与しない元素自身が縮合して生じた元素の酸化物は酸と接触させることによって少なくとも部分的に除去することができる。この酸との接触により、より高性能なMWW型ゼオライト触媒を得ることができる。

【0100】

ここで言う酸との接触は、第4工程での焼成前、焼成後、あるいは焼成前後の両方で行なっても効果があるが、焼成前に前駆体の状態で施すことが最も効果的であり、特に焼成による元素自身が縮合して生じた元素の酸化物の副生を大きく抑制することができる。

【0101】

また、ここで言う「酸との接触」とは、第2工程で説明した「酸との接触」と同じことを意味し、接触の方法、接触に用いる酸、接触に用いる酸の濃度、接触の時機、酸を溶液として使用する場合の溶媒等はいずれも第2工程で説明した条件を適用できる。

【0102】

次に本発明(II)について説明する。本発明(II)は本発明(I)のMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法を用いて合成されたことを特徴とするゼオライト物質である。

【0103】

構造コードMWWとは、公知の分子ふるいの構造の一種で、酸素10員環からなる細孔とスーパーケージ($0.7 \times 0.7 \times 1.8 \text{ nm}$)を有することが大き

な特徴である。構造の詳細については例えばアトラス第5版やインターネットの IZA Structure Commissionのホームページ(<http://www.iza-structure.org/>)上で閲覧することができる(2002年2月現在)。本構造を有する公知の分子ふるいとしてはMCM-22 (Science (vol 264, 1910 (1994)))、SSZ-25 (欧州特許第231860号公報)、ITQ-1 (Chem. Mater. (vol 18, 2415 (1996)) 及び J. Phys. Chem. B (vol 102, 44 (1998)) 及び、ERB-1 (欧州特許第203032号公報)、PSH-3 (米国特許第449409号公報) 等が挙げられる。構造コードMWWを有する分子ふるいはその特徴的X線回折(以後、「XRD」と略す。)のパターンによって同定することが可能である。XRDパターンは、例えば、先のホームページでITQ-1のシミュレーションパターンを入手することもできる

【0104】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0105】

【実施例、比較例における分析装置】

ゼオライト物質元素分析方法

ゼオライト物質をテフロン(イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンドカンパニー 登録商標)ビーカーに計り取り、フッ酸(50質量%)を加えて溶解させた。これに純水を加え、理学社製卓上型プラズマ発光分析装置(JY38S)を用いて導入元素、ケイ素、硼素組成分析を行った。

【0106】

実施例1：MWW型鉛シリケートの調製

25°Cで、PI(和光純薬工業株式会社製 純度98%)14.5gをイオン交換水30gに溶解し、PI水溶液を調製した。激しく攪拌しながらこのPI水溶液に四塩化錫の五水和物(和光純薬工業株式会社製 純度98%)1.99g

を加えた。30分間攪拌を行い四塩化錫の溶解を完全に進行させた後、実施例1で調製した硼素／ケイ素のモル比0.0017の脱ボロシリケート10gを加え、さらに2時間攪拌を続け、モル比が、 $1 \cdot SiO_2 : 0.033 \cdot SnO_2 : 1 \cdot PI : 10 \cdot H_2O$ となる混合物を得た。

【0107】

この混合物を150mlのテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、175℃の温度下40rpmの回転速度で158時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を25℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を80℃の温度下で乾燥し、600℃の温度下で10時間焼成し、最終的な目的生成物として、従来の製造法では得ることが困難であったMWW型錫シリケートを得た。このMWW型錫シリケートの錫／ケイ素のモル比は0.0250、硼素／ケイ素のモル比は0.0016であり、仕込んだ錫の76モル%が骨格内に取り込まれていた。

【0108】

実施例2：MWW型ジルコニウムシリケートの調製

25℃で、PI（和光純薬工業株式会社製 純度98%）7.2gをイオン交換水15gと過酸化水素水溶液（和光純薬工業株式会社製 純度31%）10gに溶解し、PI水溶液を調製した。激しく攪拌しながらこのピペリジン水溶液にジルコニウム（IV）ブトキシド・1-ブタノール溶液（和光純薬工業株式会社製 純度85%）1.25gを加えた。30分間攪拌を行いジルコニウム（IV）ブトキシドの溶解を完全に進行させた後、実施例1で調製した硼素／ケイ素のモル比0.0017の脱ボロシリケート5gを加え、さらに2時間攪拌を続け、モル比が、 $1 \cdot SiO_2 : 0.033 \cdot ZrO_2 : 1 \cdot PI : 15 \cdot H_2O$ となる混合物を得た。

【0109】

この混合物を150mlのテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、175℃の温

度下40 rpmの回転速度で158時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を25°Cまで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を80°Cの温度下で乾燥し、600°Cの温度下で10時間焼成し、最終的な目的生成物として、従来の製造法では得ることが困難であったMWW型ジルコニアシリケートを得た。このMWW型ジルコニアシリケートのジルコニア/ケイ素のモル比は0.0150、硼素/ケイ素のモル比は0.0016であり、仕込んだジルコニアの45モル%が骨格内に取り込まれていた。

【0110】

【発明の効果】

以上述べてきたように、従来公知のMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法に比べて本明細書記載の以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法が、骨格中に取り込みにくいイオン半径の大きな元素を効率よく導入でき、今まで得ることが困難であった骨格中に該元素を有し、MWW型構造を有するゼオライト物質を得ることができるることは明らかである。

第1工程

テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成して結晶性ゼオライト物質を得る工程

特2002-061542

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の合成法では導入することが困難なイオン半径の大きな元素を高い割合で骨格に含有するゼオライトを簡便に合成する方法の提供。

【解決手段】 以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするMWW型構造を有するゼオライト物質の製造方法。

第1工程

テンプレート化合物、周期律表でいう13族元素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物及び水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成して結晶性ゼオライト物質を得る工程

特2002-061542

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-061542
受付番号	50200316079
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 3月 7日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.